ZUR KENNTNIS DER NITROTOLUYLSÄURE $C_6H_3(CH_3^{(1)}:CO_2H^{(2)}:NO_2^{(3)})$.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

GENEHMIGT

VON DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT

ZU BERLIN

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

VON

ARTHUR THIEME

AUS BERLIN.

TAG DER PROMOTION: 30. JULI 1919.

GEDRUCKT IN DER
BUCHDRUCKEREI VON THOMAS & HUBERT, WEIDA I. THÜR.

230

Referenten:

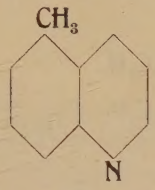
Professor Dr. E. Fischer

Professor Dr. S. Gabriel

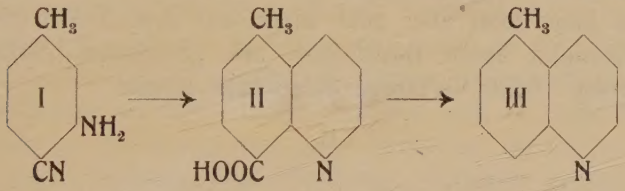
Zur Kenntnis der Nitrotoluylsäure

$(CH_3^{(1)} : CO_2H^{(2)} : NO_2^{(3)})C_6H_3$.

Von den der Theorie nach möglichen sieben Toluchinolinen (Methylchinolinen) ist als letztes das 5-Methylchinolin

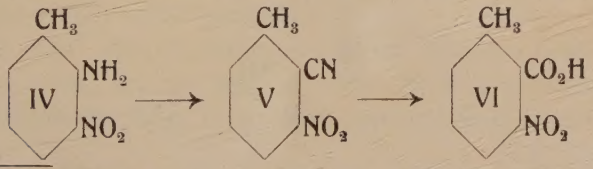


vor kurzem von v. Jakubowsky[1]) dargestellt worden. Er geht aus vom o-Amino-para-tolunitril [I], das mit Glycerin nach der Methode von Skraup unter Anwendung von Arsensäure kondensiert, direkt 5-Methyl-o-chinolincarbonsäure [II] gibt:



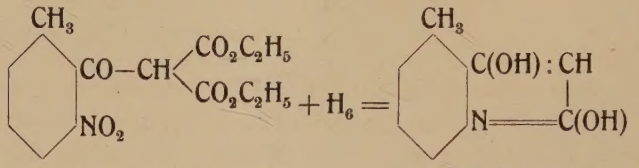
Gleichzeitig mit der Kondensation wird also die Cyangruppe verseift. Durch Destillation der Säure mit Kalk erhält man das 5-Methylchinolin [III].

Auf Veranlassung von Herrn Geheimrat Prof. Dr. S. Gabriel wurde versucht, das 5-Methylchinolin auf dem Wege über die Nitrotoluylsäure $(CH_3^{(1)} : CO_2H^{(2)} : NO_2^{(3)})$ [VI] zu gewinnen, die als letzte der zehn möglichen isomeren Nitrotoluylsäuren von Max Mayer[2]) beschrieben worden ist. Er erhält sie aus dem Nitro-o-toluidin [IV] über das Nitro-o-tolunitril [V]:



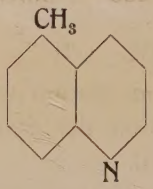
[1]) B. **43**, 3030 (1910).
[2]) J. pr. Ch. **92**, 137 (1915).

Man überführt die Nitrotoluylsäure $CH_3^{(1)} : CO_2H^{(2)} : NO_2^{(3)}$ mit Thionylchlorid ins entsprechende Chlorid und kuppelt letzteres nach C. A. Bischoff[1]) mit Malonester. Der entstehende Nitrotoluylmalonester erfährt eine Reduktion zum 5-Methyl-2,4-dioxychinolin gemäß der Gleichung:



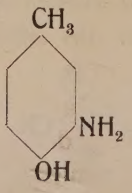
$$+ 2\,C_2H_6O + H_2O + CO_2.$$

Das 5-Methyl-2,4-dioxychinolin läßt sich in das Dichlorchinolin umwandeln, das bei der Reduktion 5-Methyl-tetrahydrochinolin neben dem gewünschten 5-Methylchinolin liefert. Dieses kann man aber auch direkt aus dem 5-Methyl-2,4-dioxychinolin durch Destillation mit glühendem Zinkstaub gewinnen. Beide Verfahren liefern den Körper



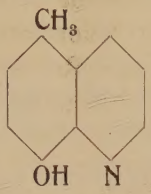
nur in geringer Ausbeute, so daß mehr von einer Bildungs- als einer Darstellungsweise gesprochen werden kann.

Der Versuch, aus dem über das Amidoparakresol



[1]) B. **22**, 386 (1889) Verfahren zur Gewinnung von Chinolinabkömmlingen aus o-Nitrobenzoesäure.

nach Skraup's Verfahren erhältlichen Oxychinolin[1])



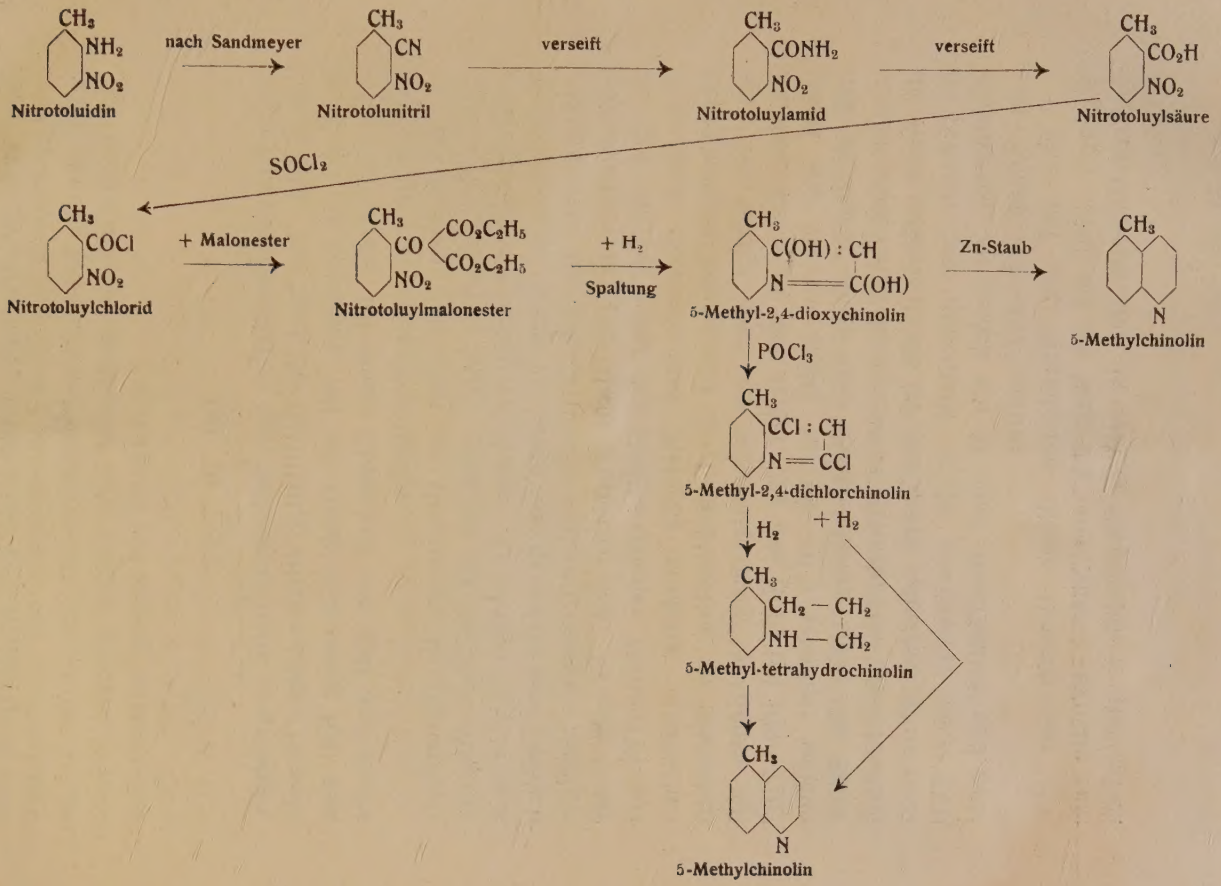
durch Zinkstaubdestillation zum 5-Methylchinolin zu gelangen, schlug fehl. Das nach der Destillation erhaltene feste Produkt löste sich in Salzsäure, fiel bei Zusatz von wenig Kali aus, löste sich wieder bei einem Überschuß von Kali und erwies sich als unverändertes Oxychinolin.

Bei meinen Versuchen zur Gewinnung der Nitrotoluylsäure $CH_3^{(1)} : CO_2H^{(2)} : NO_2^{(3)}$ habe ich die Angaben Mayers größtenteils nicht bestätigen können. Er berichtet, sie in zwei Modifikationen erhalten zu haben, von denen die eine ziemlich wasserlösliche bei 200—210°, die andere wesentlich weniger wasserlösliche bei 180—185° schmelzen soll. Er gibt ferner an, daß die Isolierung des oben erwähnten Nitrils [V] aus dem nach Sandmeyers Methode zunächst erhältlichen kupferhaltigen Rohprodukt durch Sublimation zu geschehen hat. Sie erfolgt aber viel bequemer durch Ausziehen mit Alkohol. Es zeigte sich ferner, daß das Nitril bei 109—110° (nicht wie Mayer angibt bei 89—91°) schmilzt; sodann daß es durch Alkali oder Schwefelsäure nicht zur Säure verseift wird, durch Schwefelsäure vielmehr eine Umwandelung ins Amid erfährt; dieses ist aber durch salpetrige Säure nach Bouveault fast quantitativ in die gewünschte Säure [VI] überführbar, die jedoch nur in einer Modifikation und zwar vom Schmp. 151—152° auftritt.

Ehe auf die Einzelheiten dieser Umsetzungen eingegangen wird, sei der Weg, der vom Nitro-o-toluidin zum 5-Methylchinolin führt, in wenigen Formelbildern schematisch skizziert:

---

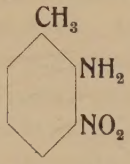
[1]) B. **23**, 3666 (1890).


Nitrotoluidin
nach Sandmeyer
Nitrotolunitril
verseift
Nitrotoluylamid
verseift
Nitrotoluylsäure
SOCl2
Nitrotoluylchlorid
+ Malonester
Nitrotoluylmalonester
+ H2
Spaltung
5-Methyl-2,4-dioxychinolin
Zn-Staub
5-Methylchinolin
POCl3
5-Methyl-2,4-dichlorchinolin
H2
+ H2
5-Methyl-tetrahydrochinolin
5-Methylchinolin

Ausgangsmaterial.

Zur Darstellung des o-Acettoluids werden 150 ccm o-Toluidin mit 130 ccm Essigsäureanhydrid versetzt und 15 Minuten lang gekocht. Dann wird die Flüssigkeit in eine heiße Mischung von 3,4 Liter Wasser und 0,940 Liter Alkohol eingegossen und die klare Lösung über Nacht stehen gelassen, wobei sich das Acettoluid abscheidet. Das getrocknete Produkt wiegt 164 g.

Ortho-Nitrotoluidin



Schmp. 97° [IV].

Nach Lellmann und Würthner[1]) resp. Reverdin und Crépieux[2]) löst man o-Acettoluid in Eisessig, versetzt mit Salpetersäure bei 0° und läßt das Gemisch 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Hierbei ist wichtig, was später nicht besonders hervorgehoben wird, durch Einstellen des Gefäßes in stubenwarmes Wasser dafür Sorge zu tragen, daß sich die Temperatur im Verlauf der Zeit nicht von selber erhöht, sonst erhitzt sich, namentlich bei Anwendung etwas größerer Mengen, die Mischung allmählich bis zum stürmischen Aufkochen, und man erhält ein braunes unbrauchbares Harz.

Nach vollendeter Nitrierung wird aus der Lösung durch Eiswasser ein Gemisch der Nitroprodukte $C_6H_3(CH_3)^1(NHAc)^2(NO_2)^3$ und $C_6H_3(CH_3)^1(NHAc)^2(NO_2)^5$ gefällt. Dieses soll man zur Trennung, nachdem man es durch Kochen mit Salzsäure entacetyliert hat, nach Reverdin und Crépieux mit Dampf destillieren, welcher die gewünschte Base [IV] mit sich führt, während die andere im Kolben verbleibt. Sobald es sich aber um größere Mengen handelt, erweist sich dieses Verfahren als unbequem. Die Base [IV] geht nur sehr langsam über —

[1]) Annalen **228**, 240.
[2]) B. **33**, 2498 (1900).

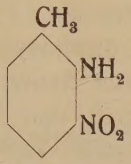
etwa 3 g mit 1000 g Wasser —, außerdem ist die Ausbeute gering, nämlich nur 5,3 g aus 15 g Acettoluid, d. h. 35% der Theorie.

Die geschilderten Übelstände lassen sich jedoch beheben. Erstens kann die Trennung der beiden Basen ohne Destillation lediglich durch Ausfällung mit einer geeigneten Menge Wasser aus der salzsauren Lösung ermöglicht werden (s. w.), und zweitens wird die Ausbeute an Base [IV] bei Anwendung des Nitrierungsverfahrens von O. N. Witt und Utermann[1] wesentlich erhöht. Diese Autoren benutzten es zur Gewinnung von o-Nitranilin aus Acetanilid. Es besteht darin, daß man mit der berechneten Menge Salpetersäure und Eisessig unter Zusatz von Essigsäureanhydrid als Wasserentziehungsmittel nitriert. Der Versuch ging, wie folgt, vor sich:

Man löst unter Erwärmen 80 g o-Acettoluid in 56 ccm Essigsäureanhydrid und 70 ccm Eisessig. In die beim Abkühlen mit Eiswasser zu einem Brei erstarrte Masse wird eine unter Kühlung hergestellte Mischung von 24 ccm Salpetersäure (Dichte = 1,51—1,52) und 35 ccm Eisessig langsam eingetropft, wobei man tüchtig turbiniert und darauf achtet, daß sich die Temperatur zwischen 15° und 20° hält. Es ist unbedingt erforderlich, daß die Salpetersäure die angegebene Dichte besitzt, da ein mehr oder minder großer Wassergehalt der Säure zu minimalen Ausbeuten führt. Der Brei wird zunächst dünnflüssiger, zuweilen völlig klar, oft aber beginnt schon vor völligem Einlaufen der Säure ein schwach gelbliches Kristallpulver sich abzuscheiden. Dann bleibt das Ganze, nachdem es tüchtig durchgeschüttelt ist, in Eiswasser über Nacht stehen. Am nächsten Tage ist es zu einem Kristallbrei erstarrt, den man mit 600 ccm Eiswasser vermischt. Die abgesogene und ausgewaschene Kristallmasse beträgt bis zu 80 g. Man kocht 80 g derselben mit 240 ccm 20%iger Salzsäure zwei Stunden lang unter Rückfluß. Es entsteht eine orangerote Lösung, in der schon ein Teil der gewünschten Nitrobase als Öl schwimmt. Man fügt nun 600 ccm Wasser

[1]) B. **39**, 3901 (1906); B. **41**, 3090 Anm. (1908).

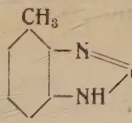
hinzu und filtriert nach dem Erkalten die dunkelrote Abscheidung ab. Sie besteht aus der Nitrobase



vom Schmp. 97°,

die für die später beschriebene Umsetzung genügend rein ist. Die Ausbeute betrug bei verschiedenen Darstellungen 46—60 g, d. h. 58—75 % der Theorie. Aus der salzsauren Mutterlauge werden durch Ammoniak etwa 14 g des Nitrotoluidins $C_6H_3(CH_3)^1(NH_2)^2(NO_2)^5$ vom Schmp. 128° gefällt.

Wird das Nitrotoluidin vom Schmp. 97° (1 g) mit (8 ccm) Jodwasserstoffsäure gekocht und die durch abgeschiedenes Jod gebräunte Lösung mit Jodphosphonium entfärbt, so erstarrt sie zu dem Jodhydrat des Toluylendiamins $C_6H_3(CH_3)^1(NH_2)^2(NH_2)^3$. Die freie Base schmolz, wie bereits bekannt, bei 63—64°, und erwies sich als o-Diamin, denn sie gab mit Ameisensäure ½ Stunde lang gekocht und dann mit Kali versetzt (4 bzw. 7) Methyl-benz-imidazol

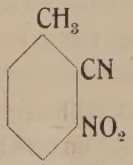


vom Schmp. 145°

(nach Hübner und Schupphaus Blst. IV 875 = 143°), das im Vakuum destillierbar ist, in wässeriger Lösung alkalisch reagiert, daraus in rhombischen Tafeln anschießt und ein Chlorhydrat $C_8H_8N_2 \cdot HCl$ gibt, das noch nicht bei 300° schmilzt.

0,1149 g $C_8H_8N_2 \cdot HCl$ nahmen auf 0,0316 g HCl.
Ber.: 27,65 Gef.: 27,51 Cl.

Nitrotolunitril



Schmp. 109—110°.

Man löst 30 g Nitrotoluidin vom Schmp. 97° in 75 ccm Eisessig unter Erwärmen, vermischt mit 36 ccm rauchender

Salzsäure, kühlt mit Eiswasser und trägt in den entstandenen Brei allmählich unter Kühlung und tüchtigem Schütteln 21 g fein gepulvertes Kaliumnitrit ein. Es entsteht eine von Chlorkalium getrübte, rotbraune, dickflüssige Lösung, die mit 300 ccm Eiswasser versetzt wird, um Spuren von Harz zu entfernen. Man schüttelt tüchtig durch und filtriert. Die Lösung läßt man in dünnem Strahle unter Turbinieren in eine 70—80° warme Lösung von Kaliumkupfercyanür (aus 72 g Kupfervitriol, 78 g Cyankalium und 540 ccm Wasser) einfließen. Es scheidet sich ein ockergelber Brei aus, der abfiltriert und ausgewaschen wird. Ausbeute = 60 g kupferhaltiges Rohprodukt.

Das gewünschte Nitril läßt sich entweder mit Alkohol oder mit Salpetersäure wie folgt isolieren:

1. Isolierung des Nitrils mit Alkohol.

60 g kupferhaltiges Rohprodukt werden mit 240 ccm Alkohol eine Stunde am Rückflußkühler gekocht. Die Lösung wird heiß filtriert. Aus dem Filtrat scheidet sich das Nitril beim Erkalten in gelben Kristallen aus, die nur noch Spuren von Kupfer enthalten, aber für die späteren Umsetzungen genügend rein sind.

2. Isolierung des Nitrils mit Salpetersäure.

60 g kupferhaltiges Rohprodukt werden mit 160 ccm Salpetersäure (D = 1,35) auf dem Wasserbade und schließlich kurze Zeit auf dem Drahtnetze erhitzt, wobei die Kupferverbindung unter Entwickelung nitröser Gase zerstört und das Metall gelöst wird, während sich das Nitril teils als Ölschicht an die Oberfäche hebt, teils beim Verdünnen mit Wasser auskristallisiert.

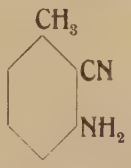
Die Ausbeute beträgt in beiden Fällen etwa 20 g, d. h. ca. 60 % der Theorie. Zur Reinigung kann man das Nitril aus Benzol, Alkohol, Essigester oder Eisessig umkristallisieren.

0,1564 g Subst.: 0,3427 ccm CO_2, 0,0550 g H_2O
0,1700 g Subst.: 25,2 ccm N (15°, 756 mm).

$C_8H_6N_2O_2$ Ber.: C = 59,27 H = 3,70 N = 17,29
Gef.: C = 59,75 H = 3,91 N = 17,30.

Die Substanz schmilzt bei 109—110°, löst sich in den üblichen Mitteln, kristallisiert aus Benzol in farblosen, sechsseitigen, flachen Tafeln, destilliert im Vakuum und sublimiert langsam schon auf dem Wasserbade in silberglänzenden Blättchen.

Aminotolunitril



Schmp. 127—128°.

10 g Nitronitril werden portionsweise in ein heißes Gemisch von 40 ccm Jodwasserstoffsäure und 5 g rotem Phosphor eingetragen. Hierbei erfolgt heftiges Aufkochen. Man nimmt schließlich die durch Jod hervorgerufene Braunfärbung mit etwas Jodphosphonium weg. Die Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Kristallbrei eines Jodhydrates. Es wird abgesogen (Filtrat A), mit $^1/_2$ Liter Wasser aufgekocht und siedend heiß vom Phosphor abfiltriert. Beim Erkalten schießen 8 g Aminotolunitril $C_6H_3(CH_3)^1(CN)^2(NH_2)^3$ vom Schmp. 127—128° an.

0,1202 g Subst.: 0,0694 g H_2O, 0,3206 ccm CO_2.

$C_8H_8N_2$ Ber.: C = 72,74 H = 6,06
Gef.: C = 72,73 H = 6,42.

Aus dem Filtrat (A) werden durch Eindampfen im Vakuum, Fällen und Umkristallisieren mit Wasser noch etwa 3 g derselben Substanz erhalten, d. h. im Ganzen etwa 70% der Theorie. Aus seiner Lösung in verdünnter Salzsäure fällt es als Chlorhydrat durch starke Salzsäure wieder aus.

Das Aminotolunitril $CH_3^{(1)} : CN^{(2)} : NH_2^{(3)}$ läßt sich zur Darstellung der schwer zugänglichen 3-Methylphtalsäure verwerten:

Man verrührt 11 g Aminonitril mit 16 ccm Eisessig und 23 ccm rauchender Salzsäure zu einem Brei, trägt allmählich unter Kühlung 9 g Kaliumnitrit ein, verdünnt mit 230 ccm Eiswasser und läßt die ev. filtrierte Lösung bei 70—80° in eine Lösung von 27 g Kupfervitriol, 30 g Cyan-

kalium und 200 ccm Wasser unter heftigem Turbinieren einfließen. Das ockergelbe, pulvrige Produkt (22 g) wird nach dem Erkalten abgesogen und mit 80 ccm Salpetersäure (D = 1,35) bis zur Lösung erwärmt. Beim Erkalten scheidet sich das

3-Methylphtalonitril $C_6H_3(CH_3)^1(CN)^2(CN)^3$

aus, das man durch Umkristallisieren aus Benzol oder Alkohol, besser durch Destillation mit Wasserdampf reinigt.

0,1514 g Subst.: 0,4217 ccm CO_2, 0,0600 g H_2O.

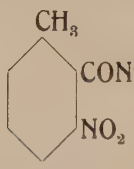
$C_9H_6N_2$ Ber.: C = 76,05 H = 4,23
Gef.: C = 75,79 H = 4,40.

Das Dinitril bildet farblose, wollige Nadeln vom Schmp. 143° und verflüchtigt sich langsam schon auf dem Wasserbade. Es wird nicht von Aceton und Essigester aufgenommen.

Durch Eintragen des Dinitrils in Schwefelsäure und Eingießen der Lösung in Wasser erhält man 3-Methylphtalimid vom korrigierten Schmp. 189—190°; V. Jürgens (B. **40**, 4413) gibt 187° an.

Versuche, das Nitronitril direkt zur Säure zu verseifen, waren erfolglos. Beim Erhitzen mit einem Gemisch von Salzsäure und Eisessig bis auf 140° blieb das Nitril unverändert, nach dreistündigem Erhitzen auf 170° bildete sich das weiter unten beschriebene Amid vom Schmp. 158°. Durch Kochen mit Kalilauge fand ein Zerfall unter Schwärzung statt.

Nitrotoluylamid



Schmp. 158°.

Bequem erhält man dieses Amid aus dem Nitronitril, wenn man 24 g desselben mit 100 ccm englischer Schwefelsäure und 50 ccm Wasser durch Erwärmen auf etwa 140° unter Umschwenken schnell löst. Man läßt dann bis auf 115—120° abkühlen und erhält $1^1/_2$ Stunde auf dieser Temperatur. Die Lösung wird mit 500 ccm heißem Wasser verdünnt (Lösung A). Beim Erkalten scheiden sich ca. 19 g Amid vom Schmp. 158° in zarten Nadeln aus.

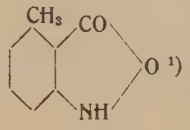
0,1515 g Subst.: 0,2999 ccm CO_2, 0,0579 g H_2O.

$C_8H_8N_2O_3$ Ber.: C = 53,33 H = 4,44
Gef.: C = 53,99 H = 4,25.

Kocht man das Amid mehrere Stunden mit Jodwasserstoffsäure und etwas Jodphosphonium, so wird es reduziert und gespalten zu Kohlensäure und m-Toluidin.

Wird das Amid (2 g) mit 15 ccm Salzsäure unter Zugabe von Zinn erwärmt, so tritt bald Lösung ein. Wenn man nun Wasser zusetzt und aufkocht, so fallen beim Erkalten feine Nadeln vom Schmp. 119—120° aus. Sie bestehen gemäß der Analyse aus:

Methyl(4)benz-i-oxazolon(3)

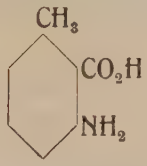


0,1497 g Subst.: 0,3512 ccm CO_2, 0,0637 g H_2O.
0,1521 g Subst.: 13,3 ccm N (20°, 757 mm).

$C_8H_7NO_2$ Ber.: C = 63,57 H = 4,59 N = 9,29
Gef.: C = 63,96 H = 4,37 N = 9,77.

Wird die Mutterlauge der Substanz mit Schwefelwasserstoff entzinnt und im Vakuum eingedampft, so erhält man eine Kristallkruste, in der neben Salmiak und anscheinend Meta-Toluidinchlorhydrat das Chlorhydrat der

Aminotoluylsäure



Schmp. 125—126°

enthalten ist, die man aus der Lösung des Salzes durch Kaliumacetat ausfällt. Sie schießt in Nadeln an und schmilzt bei 125—126° unter Aufperlen.

---

[1]) Über die Grundsubstanz siehe Bamberger und Pymann, G. 1909, II, 603; Heller und Weidner, B. **43**, 1910 (1910).

0,1557 g Subst.: 0,0881 g H_2O, 0,3622 ccm CO_2.
0,1505 g Subst.: 12,44 ccm N (19°, 761 mm).

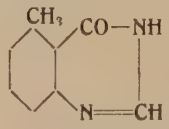
$C_8H_9NO_2$ Ber.: C = 63,57 H = 5,96 N = 9,27
Gef.: C = 63,43 H = 6,07 N = 9,52.

Man kann sie auch bereiten, indem man 1,8 g Nitrosäure in Ammoniak löst und in eine heiße mit Ammoniak übersättigte Lösung von 17 g Ferrosulfat in 50 ccm Wasser einträgt, vom Eisenoxyd abfiltriert, das Filtrat einengt und mit Essigsäure versetzt.

Als o-Aminosäure ist die neue Säure nach v. Niementowski's Reaktion zum Ringschluß befähigt, wie folgender Versuch zeigt:

Man erhitzt sie mit dem gleichen Gewicht Formamid im Äthylbenzoatdampfbad etwa 15 Minuten lang. Die Schmelze erstarrt dann beim Erkalten zu einer kristallinischen Masse, die aus viel kochendem Wasser in langen Nadeln anschießt. Sie schmelzen bei 224° und bestehen aus:

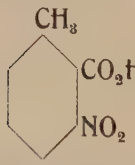
5-Methylchinazolon(4)



0,1543 g Subst.: 0,3823 ccm CO_2, 0,0720 g H_2O.

$C_9H_8N_2O$ Ber.: C = 67,50 H = 5,00
Gef.: C = 67,57 H = 5,19.

Nitrotoluylsäure



Schmp. 151—152°.

Das Nitrotoluylamid $C_6H_3(CH_3)^1(CONH_2)^2(NO_2)^3$ bleibt selbst nach vierstündigem Kochen mit 20% Salzsäure unverändert und wird mit Salzsäure im Rohr bei 250° unter Schwärzung zersetzt. Dagegen gelingt die Verseifung zur genannten Säure glatt nach dem Verfahren von Bouveault. Man läßt in die heiße schwefelsaure Lösung (A) [siehe Seite 13] des Amids auf

dem Wasserbade eine Lösung von 18 g Kaliumnitrit durch eine bis auf den Boden des Gefäßes reichende Kapillare im Verlauf von $^1/_2$—$^3/_4$ Stunde einfließen. Bei Benutzung von rohem Nitril muß die Flüssigkeit siedend heiß von etwas Harz abfiltriert werden. Die gewünschte Säure (21 g) kristallisiert beim Erkalten in langen farblosen Nadeln und derben kurzen Säulen aus. Sie zeigen einen Stich ins Gelbe und schmelzen bei 151—152°.

0,1378 g Subst.: 0,2690 ccm CO_2, 0,0510 g H_2O.

$C_8H_7NO_4$ Ber.: C = 53,04 H = 3,58
Gef.: C = 53,33 H = 4,11.

Ihr Schmelzpunkt liegt also nur um einen Grad niedriger als der der Nitrotoluylsäure $CH_3 : CO_2H : NO_2 = 1 : 2 : 5$ (s. w. u.); ein Gemisch beider erweichte schon bei 125° und war bei 135° völlig geschmolzen.

Das Natriumsalz enthält $3^1/_2$ Mol Kristallwasser. Es verloren nämlich 0,5692 g lufttrockenes Salz bei 100° 0,1520 g H_2O.

$C_8H_6NO_4Na + 3,5\,H_2O$ Ber.: 26,92 Gef.: 26,70 H_2O.

Das Baryumsalz enthält 3 Mol Kristallwasser. 0,8457 g lufttrocken verloren bei 100° 0,0825 g H_2O.

$[C_8H_6NO_4]_2Ba + 3\,H_2O$ Ber.: 9,8 Gef.: 10,23 H_2O.

Das aus dem Natriumsalz bereitete Silbersalz $C_8H_6NO_4Ag$ stellt ein Kristallpulver dar.

0,3013 g Subst.: 0,1121 g Ag.

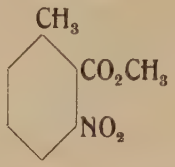
$C_8H_6NO_4Ag$ Ber.: 37,50 Gef.: 36,99 Ag.

Zur Titration von 0,3175 g Säure wurden verbraucht 16,6 ccm $\frac{1}{10}$ n-Natronlauge.

$C_8H_7NO_4 : Na$ Ber.: 12,71 Gef.: 12,02 Na.

Man kann die Säure gemäß der Viktor Meyerschen Esterregel durch Behandlung mit Holzgeist und Salzsäuregas nicht verestern, da beide o-Stellungen neben dem Carboxyl substituiert sind. Man erhält aber den Äthyl- bzw Methylester leicht, wenn man das mittelst Phosphorpentachlorids oder überschüssigen Thionylchlorids aus der Säure erhältliche

Nitrotoluylchlorid $C_6H_3(CH_3)^1(COCl)^2(NO_2)^3$, das aus Ligroin in Kristallen vom Schmp. 41° anschießt, mit den entsprechenden Alkoholen erwärmt und die Lösung verdunsten läßt. Der Äthylester ist ölig, der Methylester



kristallisiert in Nadelsternen und Blättern vom Schmp. 50°.

Das Anhydrid der Nitrotoluylsäure

$$[C_6H_3(CH_3)^1(NO_2)^3(CO_2)^2]_2O$$

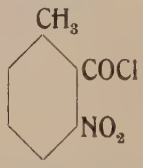
fällt aus der Lösung des rohen Chlorids in Äther allmählich aus und kristallisiert aus viel Alkohol in gestreckten sechsseitigen Tafeln vom Schmp. 174°.

0,1563 g Subst.: 0,3195 ccm CO_2, 0,0505 g H_2O.

$C_{16}H_{12}N_2O_7$ Ber.: C = 55,82 H = 3,49
Gef.: C = 55,76 H = 3,59.

Umwandelung der Nitrotoluylsäure ($CH_3 : CO_2H : NO_2 = 1:2:3$) vom Schmp. 151—152° in Derivate des 5-Methylchinolins[1]).

Nitrotoluylchlorid



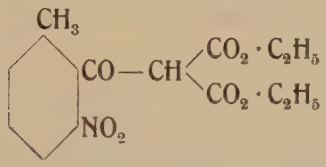
Schmp. 41°.

24 g obiger Nitrosäure werden mit 40 ccm Thionylchlorid bis zur Lösung und zum Aufhören der Salzsäureentwickelung gekocht. Man destilliert den Überschuß des Thionylchlorids im

[1]) Vgl. hierzu C. A. Bischoffs Verfahren zur Gewinnung von Chinolinabkömmlingen aus o-Nitrobenzoesäure, B. **22**, 386 (1889).

Vakuum bei etwa 60° völlig ab, was etwa zwei Stunden in Anspruch nimmt, wonach das verbliebene Nitrotoluylchlorid $C_6H_3(CH_3)^1(COCl)^2(NO_2)^3$ vom Schmp. 41° bald erstarrt.

Nitrotoluylmalonester



Schmp. 60°.

Man löst das eben beschriebene Nitrotoluylchlorid in 120 ccm warmem Benzol und läßt es unter Kühlung mit Eiswasser in einen Brei von Natriummalonester tropfen, der durch 24 stündiges Stehen von 6,4 g Natriumpulver (hergestellt nach der Methode von Brühl) mit 40 ccm Malonester und 200 ccm Benzol bereitet war. Die Temperatur wird während des Eintropfens zwischen 10° und 13° gehalten. Die orangegelbe Mischung bleibt über Nacht stehen und wird dann mit 80 ccm Wasser durchgeschüttelt. Die orangegelbe, wässerige Unterschicht gibt mit Salzsäure eine bald kristallinisch erstarrende Emulsion (32 g, d. h. 75% der Theorie). Es ist der erwartete Nitrotoluylmalonester. Er kristallisiert aus wenig Alkohol in Platten vom Schmp. 60° und färbt sich in Alkohol mit Eisenchlorid rotgelb.

0,1486 g Subst.: 0,3050 ccm CO_2, 0,0753 g H_2O.

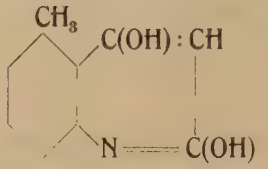
$C_{15}H_{17}N_2O_7$ Ber.: C = 55,73 H = 5,25
Gef.: C = 55,95 H = 5,63.

Er löst sich in Kali mit gelber Farbe, durch überschüssige Lauge fällt das zitronengelbe Kaliumsalz $C_{15}H_{16}N_2O_7K$ in gelben seidenglänzenden Nadeln aus, die sich aus Aceton umkristallisieren lassen.

0,7510 g Subst.: 0,148 g KCl.

$C_{15}H_{16}N_2O_7K$ Ber.: 10,80 Gef.: 10,35 K.

5-Methyl-2,4-dioxychinolin



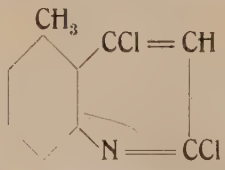
Um den Nitrotoluylmalonester zu reduzieren und zu spalten, werden 2,5 g Ester mit 10 ccm Jodwasserstoffsäure und 1 g rotem Phosphor eine halbe Stunde gekocht. Dabei entweichen Kohlensäure und Jodäthyl. Man verdünnt die fast farblose vom Phosphor erfüllte Lösung mit dem gleichen Volumen Wasser, läßt über Nacht stehen und filtriert das Ungelöste ab. Das Filter wird dann mit überschüssiger Sodalösung ausgekocht, vom Phosphor abfiltriert und das Filtrat heiß mit Salzsäure versetzt. Es entsteht eine schneeweiße Fällung von 0,9 g 5-Methyl-2,4-dioxychinolin.

0,1493 g Subst.: 0,3717 ccm CO_2, 0,0702 g H_2O.

$C_{10}H_9NO_2$ Ber.: C = 68,58 H = 5,19
Gef.: C = 67,89 H = 5,22.

Die Substanz bildet ein lockeres, mikrokristallinisches Pulver, das noch nicht bei 300° schmilzt und über freier Flamme erhitzt sich unter Bildung eines weißen Sublimates und Hinterlassung von etwas Kohle verflüchtigt. Sie ist alkalilöslich wie das 2,4-Dioxychinolin und gibt wie dieses mit Wasserstoffperoxyd in wässeriger alkoholisch-ammoniakalischer Lösung erwärmt eine blaue, schließlich tiefer blaue Färbung.

5-Methyl-2,4-dichlorchinolin



Schmp. 132°.

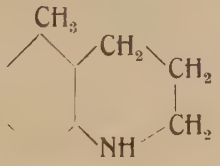
Man koche 11 g vorstehender Dioxybase mit 4 ccm Phosphoroxychlorid etwa eine halbe Stunde und gieße die

klare Lösung auf Eis, so fällt die Dichlorbase zunächst ölig aus und erstarrt, sobald das überschüssige Oxychlorid zerfallen ist. Man kristallisiert aus Eisessig um. Der erste Anschuß beträgt 11 g. Das 5-Methyl-2,4-dichlorchinolin bildet lange zarte Nadeln vom Schmp. 132° und riecht besonders beim Erwärmen chinolinähnlich.

0,0242 g Subst.: 0,0342 g AgCl.

$C_{10}H_7NCl_2$ Ber.. 35,50 Gef.: 34,93 Cl.

5-Methyl-tetrahydrochinolin



8 g Dichlorbase werden in 40 ccm rauchender Salzsäure gelöst, mit Zinnstücken eine Stunde auf dem Wasserbade und nach Zugabe von weiteren 40 ccm Säure noch etwa drei Stunden erhitzt. Das beim Erkalten ausgeschiedene Zinn saugt man ab, löst es in Wasser, gibt überschüssiges Alkali hinzu und leitet Wasserdampf ein. Dabei geht sehr langsam ein gelbes Öl, das hauptsächlich aus der Tetrahydrobase besteht, über. Das gesamte Destillat wird mit Salzsäure bis zur Lösung des Öles versetzt und eingedampft. Es hinterbleibt ein ziemlich schwer lösliches Chlorhydrat $C_{10}H_{13}N \cdot HCl$ in Nadeln und Blättern (3,5 g). Nach dem Auswaschen mit einem Gemisch von Alkohol und Essigester schmilzt es bei 238—240°.

0,1674 g Subst.: 0,2082 g AgCl.

$C_{10}H_{14}NCl$ Ber.: 19,34 Gef.: 19,88 Cl.

Versetzt man die wässerige Lösung des Chlorhydrates mit Kaliumbichromat und Salzsäure, so erfolgt eine Purpurviolettfärbung, die beim Erwärmen in braungelb umschlägt.

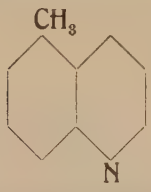
Die Lösung des Chlorhydrates liefert mit Natriumnitrit eine gelbliche Emulsion, die bald erstarrt. Sie schießt aus

wenig Alkohol in glänzenden, schief abgeschnittenen Prismen vom Schmp. 69—70° an. Sie zeigt die Liebermannsche Nitrosaminreaktion und stellt das Nitrosoderivat der Tetrahydrobase $C_{10}H_{12}N \cdot NO$ dar.

0,1515 g Subst.: 0,3813 ccm CO_2, 0,0971 g H_2O
0,1112 g Subst.: 15,9 ccm N (20°, 760 mm)

$C_{10}H_{12}N \cdot NO$ Ber.: C = 68,19 H = 6,82 N = 15,92
Gef.: C = 68,63 H = 7,12 N = 16,43.

5-Methylchinolin



In den essigester-alkoholischen Mutterlaugen der salzsauren Tetrahydrobase ist auch das 5-Methylchinolin enthalten. Es ist zuerst von v. Jakubowski[1]) dargestellt worden. Um es zu isolieren, löst man den nach dem Verjagen des Lösungsmittels verbliebenen Rückstand (2 g) in Wasser, fügt Natriumnitrit und etwas Salzsäure zur Fällung der Nitrosoverbindung der Tetrahydrobase hinzu, filtriert und bläst aus dem Filtrat nach Zusatz von Kali das Methylchinolin mit Dampf ab, solange eine Probe mit Pikrinsäure eine Fällung gibt. Die mit Salzsäure eingedampften Destillate hinterlassen an kristallinischem Chlorhydrat nur etwa 1,1 g.

Es wurde versucht, die Ausbeute zu erhöhen, indem man die Lösung der Dichlorbase (1,2 g) in 12 ccm rauchender Salzsäure mit Zinnschwamm nicht erwärmte, sondern in der Kälte über Nacht stehen ließ. Alsdann wurde das Zinn durch Zinkblech gefällt, worauf man aus dem Filtrat die Tetrahydrobase mit Natriumnitrit abschied und das Methylchinolin wie zuvor isolierte. Die Ausbeute betrug etwa 50% der Theorie.

[1]) B. **43**, 3030 (1910).

Der Siedepunkt der Base ergab sich zu 263—264° unter 753 mm, bezw. 264—265° unter 765 mm Druck. v. Jakubowski gibt 253—255° unter 735 mm Druck an.

Das Pikrat $C_{10}H_9N \cdot C_6H_3N_3O_7$ schmilzt bei 218—219° am kurzen Normalthermometer. Nach v. Jakubowski erweicht es bei 200° und schmilzt bei 210—213°.

0,1507 g Subst.: 0,2850 ccm CO_2, 0,0459 g H_2O.

$C_{16}H_{12}N_4O_7$ Ber.: C = 51,60 H = 3,23
Gef.: C = 51,57 H = 3,39.

Das Jodmethylat $C_{10}H_9N \cdot CH_3J$ scheidet sich aus der ätherischen Lösung der Komponenten in zitronengelben Nadeln und Platten ab; es sintert bei ca. 193° und schmilzt bei 197°. v. Jakubowski gibt 103° an, was offenbar ein Druckfehler ist.

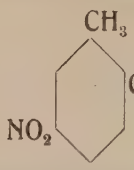
0,2580 g Subst.: 0,2102 g AgJ.

$C_{11}H_{12}NJ$ Ber.: 43,94 Gef.: 44,03 J.

Das 5-Methylchinolin kann übrigens auch direkt aus dem 5-Methyl-2,4-di-oxychinolin (1 g) gewonnen werden. Man destilliert es über glühenden Zinkstaub (20 g). Die Ausbeute ist aber nur gering. Man erhält etwa 0,2 g Öl.

Über die noch fehlenden Nitro- und Aminotolunitrile.

Nitrotolunitril



Schmp. 100°.

Dieses Nitril soll nach Max Mayer[1]) aus dem Nitrotoluidin $C_6H_3(CH_3)^1(NH_2)^2(NO_2)^5$ vom Schmp. 128° nach dem Sandmeyerschen Verfahren als eine bei 113—115° schmelzende Substanz erhalten werden. Der diesbezügliche Versuch wurde

[1]) J. pr. Ch. **92**, 147 (1915).

wiederholt, um die zugehörige Säure zu erhalten, da diese bei 151°, also bei derselben Temperatur wie die oben beschriebene Isomere $C_6H_3(CH_3)^1(CO_2H)^2(NO_2)^3$ schmelzen soll.

Die Überführung des Nitrotoluidins vom Schmp. 128° in das Nitril wurde genau in derselben Weise vorgenommen, wie sie vorstehend für das Nitrotoluidin vom Schmp. 97° beschrieben worden ist. Auch hier entstand ein ockergelbes, kupferhaltiges, breiiges Produkt. Aus ihm konnte man jedoch das Nitril nicht durch siedenden Alkohol isolieren, wohl aber führte die Erwärmung mit warmer Salpetersäure oder auch mit Salzsäure und etwas Kaliumchlorat zum Ziel. Es wurden hierdurch die unlöslichen Kupferverbindungen zerstört und das Kupfer gelöst. Das Nitril blieb teils ungelöst, teils fiel es beim Verdünnen und Erkalten aus. Das so gewonnene Nitril — Ausbeute etwa 50% des angewandten Amins — sublimiert in farblosen Blättchen bereits auf dem Wasserbade, bildet mit Wasserdampf destilliert eine schwach gelbliche Kristallmasse und schmilzt nicht, wie Max Mayer[1]) angibt, bei 113—115°, sondern bei 100°.

0,1572 g Subst.: 0,3385 ccm CO_2, 0,0528 g H_2O.

$C_8H_6N_2O_2$ Ber.: C = 59,27 H = 3,61
Gef.: C = 58,70 H = 3,73.

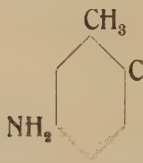
Wenn man das Nitril mit 10 Teilen 20%iger Salzsäure drei Stunden lang kocht, so wird es unter Ammoniakabspaltung nur teilweise verseift. Schneller, d. h. in $1^1/_2$ Stunde, erfolgt die Operation beim Erhitzen mit je fünf Teilen rauchender Salzsäure und Eisessig auf etwa 165° (Cumoldampf). Die erhaltene Nitrosäure ist in Ammoniak löslich und zeigt den Schmp. 152—153°, schmilzt also nur einen Grad höher als die oben beschriebene Säure ($CH_3 : CO_2H : NO_2 = 1 : 2 : 3$). Ein Gemisch beider erweichte bei 125° und war bei 135° völlig klar.

Desgleichen gelingt die Verseifung des Nitrils mit 33% Kalilauge. Es färbt sich beim Kochen dunkelbraun und gibt nach zirka einer Stunde unter Ammoniakabspaltung eine dunkel-

[1]) J. pr. Ch. **92**, 147 (1915).

braune Lösung. Man verdünnt, filtriert heiß und versetzt mit Salzsäure. Beim Erkalten erhält man Kristallnadeln der Nitrosäure $C_6H_3(CH_3)^1(CO_2H)^2(NO_2)^5$ vom Schmp. 152—153°.

Aminotolunitril



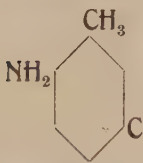
Schmp. 90°.

Max Mayer behauptet, das Nitronitril ($CH_3 : CN : NO_2 = 1 : 2 : 5$) lasse sich nicht infolge sterischer Behinderung zum entsprechenden Aminotolunitril $C_6H_3(CH_3)^1(CN)^2(NH_2)^5$ reduzieren. Die Reaktion tritt jedoch mit größter Leichtigkeit ein, wenn man 3 g Nitronitril mit 15 g rauchender Salzsäure und 15 g kristallisiertem Zinnchlorür auf dem Wasserbade erwärmt, bis ein gleichmäßiger Brei entstanden ist. Er wird nach dem Erkalten abgesogen, in Wasser gelöst, mit überschüssigem Kali versetzt und ausgeäthert. Beim Verdunsten hinterläßt der Äther ein schnell erstarrendes Öl, das aus Alkohol in rhomboederähnlichen Kristallen anschießt (2 g), auch aus viel heißem Wasser umkristallisiert werden kann, bei 90° schmilzt und der Analyse zufolge aus Aminotolunitril $C_6H_3(CH_3)^1(CN)^2(NH_2)^5$ besteht.

0,1340 g Subst.: 0,0739 g H_2O, 0,3550 ccm CO_2.

$C_8H_8N_2$ Ber.: C = 72,73 H = 6,06
Gef.: C = 72,24 H = 6,13.

Aminotolunitril



Dieser Körper ist nach Beilstein und Kreussler aus dem entsprechenden Nitronitril durch Reduktion mit Schwefel-

ammonium nicht zu gewinnen. Der Mißerfolg liegt jedoch nicht, wie Mayer annimmt, an der p-Stellung von $NO_2 : CN$, sondern am Reduktionsmittel.

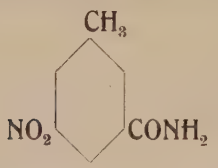
Das in Rede stehende Nitrotolunitril $CH_3 : CN : NO_2 = 1 : 3 : 6$ wurde aus dem Nitrotoluidin $CH_3 : NH_2 : NO_2 = 1 : 3 : 6$[1]) nach dem Sandmeyerschen Verfahren bereitet. Hierbei wurden genau die weiter oben angegebenen Bedingungen für die Gewinnung des Nitrotolunitrils $CH_3 : CN : NO_2 = 1 : 2 : 3$ innegehalten. Das kupferhaltige Rohprodukt wurde wieder mit Salpetersäure gereinigt. Ausbeute 1,7 g aus 7 g Nitrobase.

Beim Eintragen des Nitronitrils vom Schmp. 80° in eine Lösung von 8 g kristallisiertem Zinnchlorür in 9 ccm rauchender Salzsäure entsteht unter freiwilliger Erwärmung eine Lösung, die zu Kristallen gesteht. Sie wird abgesogen, in Wasser gelöst und mit Kali versetzt. Die Fällung schießt aus heißem Wasser in langen farblosen Nadeln an, die bei 95° schmelzen und leicht in Salzsäure löslich sind.

0,1454 g Subst.: 0,0839 g H_2O, 0,3867 ccm CO_2.

$C_8H_8N_2$ Ber.: C = 72,73 H = 6,06
Gef.: C = 72,52 H = 6,41.

Nitrotoluylsäureamid



Schmp. 164—165°.

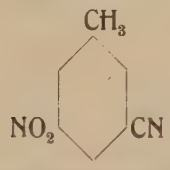
Man kocht 4 g Nitrotoluylsäure $C_6H_3(CH_3)^1(CO_2H)^3(NO_2)^6$ vom Schmp. 174°[2]) mit 40 ccm Thionylchlorid. Die Lösung wird nach etwa einer Stunde vom überschüssigem Chlorid im Vakuum befreit und das hinterbliebene Nitrotoluylchlorid —

[1]) E. Nölting u. L. Stöcklin, B. **24**, 564 (1891).

[2]) Zur Darstellung derselben aus 1, 3, 5 Nitroxylol wird Salpetersäure von der Dichte 1,30—1,35 (nicht, wie B. **42**, 433 irrtümlicherweise angegeben ist, eine solche von der Dichte 1,16) benutzt.

eine unter 100° schmelzende Kristallmasse — in Äther gelöst und mit Ammoniakgas behandelt. Es entsteht ein Kristallbrei, der nach dem Auswaschen mit Wasser das Nitrotoluylsäureamid $C_6H_3(CH_3)^1(CONH_2)^3(NO_2)^5$ darstellt. Es schießt aus viel heißem Wasser in gekrümmten Nädelchen vom Schmp. 164° bis 165° an und wird leicht in heißem Alkohol, sehr wenig von kaltem Äther gelöst (3,3 g).

Nitrotolunitril



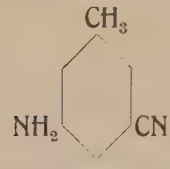
Schmp. 104—105°.

Man kocht 3,3 g Nitrotoluylsäureamid $C_6H_3(CH_3)^1(CONH_2)^3(NO_2)^5$ mit 7 ccm Thionylchlorid bis zur Lösung, etwa drei Stunden, gießt dieselbe dann auf Eis und destilliert mit Dampf, wobei das Nitril als bald erstarrende Emulsion übergeht. Es schießt aus Ligroin in Nadeln vom Schmp. 104—105° an.

0,1610 g Subst.: 0,3478 ccm CO_2, 0,0567 g H_2O.

$C_6H_3N_2O_2$ Ber.: C = 59,27 H = 3,70
Gef.: C = 58,91 H = 3,91.

Aminotolunitril



Schmp. 75°.

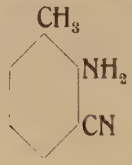
Man trage 1 g des eben dargestellten Nitronitrils allmählich in eine heiße Lösung von 5 g kristallisiertem Zinnchlorür und 5 ccm rauchender Salzsäure ein, wobei sich das Aminotolunitril als Zinnsalz in langen Nadeln ausscheidet. Die daraus isolierte Base kristallisiert aus Ligroin in Nadeln vom Schmp. 75° und löst sich leicht in Alkohol, schwer in kaltem Ligroin.

0,0740 Subst. 13,6 ccm N (15°, 771 mm).

$C_8H_8N_2$ Ber.: 21,21 Gef.: 21,87 N.

Das Chlorhydrat löst sich unzersetzt in Wasser und verflüchtigt sich langsam schon bei 100°.

Aminotolunitril



Schmp. 39°.

10 g Nitrotoluylsäure $C_6H_3(CH_3)^1(NO_2)^2(CO_2H)^3$ vom Schmp. 219—220° werden durch fünf- bis sechsstündiges Kochen mit 25 ccm Thionylchlorid ins entsprechende Chlorid verwandelt. Dies wird in benzolischer Lösung durch Ammoniak ins entsprechende Amid (Schmp. 192°) und letzteres durch zweistündiges Kochen mit Thionylchlorid in das Nitronitril $C_6H_3(CH_3)^1(NO_2)^2(CN)^3$ vom Schmp. 84° übergeführt[1]).

Man kann das Nitril weder mit Jodwasserstoff noch mit Schwefelammonium zum entsprechenden Amin reduzieren. Man kommt vielmehr in beiden Fällen zum Aminsäureamid $C_6H_3(CH_3)^1(NH_2)^2(CONH_2)^3$ wie folgender Versuch zeigt:

1 g Nitronitril vom Schmp. 84° wird portionsweise in 4 ccm heiße Jodwasserstoffsäure eingetragen. Man nimmt die jedesmal auftretende Braunfärbung mit etwas Jodphosphonium weg. Das Ganze gesteht alsbald zu einem farblosen Kristallbrei, der abgesogen, in Wasser gelöst, ev. filtriert und heiß mit Ammoniak übersättigt wird. Beim Erkalten schießt das Aminsäureamid $C_6H_3(CH_3)^1(NH_2)^2(CONH_2)^3$ in feinen gefaserten Nadeln vom Schmp. 149° an.

0,1415 g Subst.: 0,3826 ccm CO_2, 0,956 g H_2O.

$C_8H_{10}N_2O$ Ber.: C = 64,00 H = 6,67

Gef.: C = 63,34 H = 7,51.

Dagegen kommt man zum Ziel, wenn 1 g des Nitrils allmählich unter Umschütteln in einer heißen Lösung von

[1]) V. Jürgens, B. **40**, 4411 (1907).

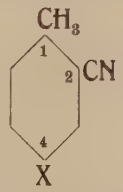
5 g Zinnchlorür in 5 ccm rauchender Salzsäure gelöst wird. Die warm gewordene Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten zu einem Kristallbrei, der abgesogen wird. Aus ihm scheidet sich die Base schon durch Wasser zum Teil, durch Alkali völlig aus. Mit Dampf geht sie als Emulsion über, erstarrt aber beim starken Abkühlen zu einer Kristallmasse vom Schmp. 39°.

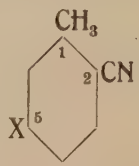
0,1030 g Subst. 18,8 ccm N (17°, 770 mm).

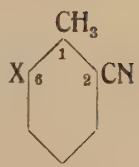
$C_8H_8N_2$ Ber.: 21,21. Gef.: 21,52 N.

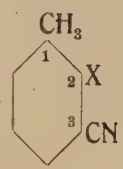
Zum Schluß sei auf den Seiten 28/29 eine Übersicht über die Schmelzpunkte sämtlicher Nitro- und Aminotolunitrile bezw. Toluylsäuren gegeben, in welcher die der vorliegenden Untersuchung entnommenen Angaben kursiv gedruckt sind.

Schmelzpunkte der Nitro- bezw. Aminotolunitrile.

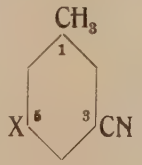


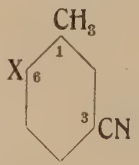






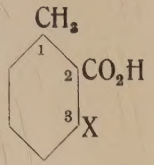
X = NO_2	*109—110°*	105—106°	*100°*	69,5°	84°
X = NH_2	*127—128°*	88°	*90°*	95—96°	*39°*

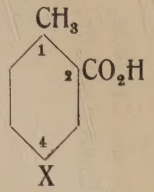


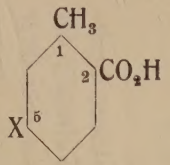


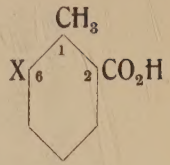
X = NO_2	93—94°	*104—105°*	80°	107°	100°
X = NH_2	63°	*75°*	*95°*	81—82°	94°

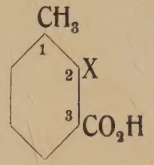
Schmelzpunkte der Nitro- bezw. Aminotoluylsäuren.



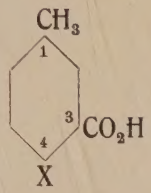


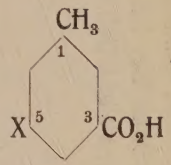


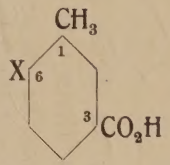


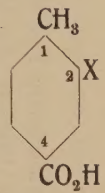


X = NO_2	*151—152°*	179°	152—153°	184—185°	219—220°
X = NH_2	*125—126°*	196°	165°	191°	172°









X = NO_2	134°	174°	215—216°	189—190°	164—165°
X = NH_2	175°	183°	169°	164—165°	177°

Der experimentelle Teil der vorliegenden Arbeit wurde im 1. Chemischen Institut der Universität Berlin im April 1918 begonnen und im Dezember 1918 zu Ende geführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Gabriel, der mir die Anregung zu dieser Arbeit gab und mich bei ihrer Ausführung stets auf das liebenswürdigste unterstützte, meinen allerherzlichsten Dank abzustatten.

Zu großem Dank bin ich auch dem Direktor des Instituts, Sr. Exzellenz Herrn Wirkl. Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Emil Fischer, verpflichtet.

Lebenslauf.

Ich, Arthur Thieme, evangelischer Konfession, wurde am 9. März 1892 zu Berlin geboren als Sohn des Bankprokuristen Max Thieme und seiner Ehefrau Käthe geb. Häse. Von Michaelis 1898 bis Michaelis 1909 besuchte ich das Schiller-Realgymnasium in Charlottenburg, darauf bis Ostern 1912 das Dorotheenstädtische Realgymnasium in Berlin, das ich mit dem Zeugnis der Reife verließ. Im Sommersemester 1912 studierte ich an der Universität zu Berlin Naturwissenschaften. Vom Oktober 1912 bis Oktober 1913 diente ich mein Jahr im Inf.-Regt. Nr. 46 in Posen ab. Gleichzeitig war ich auf der Königlichen Akademie in Posen immatrikuliert und hörte Vorlesungen über Pflanzengeographie, Heimatkunde der Provinz Posen und über Kant. Oktober 1913 nahm ich meine Studien an der Berliner Universität wieder auf.

Am 1. August 1914 stellte ich mich dem Inf.-Regt. Nr. 24 in Neu-Ruppin zur Verfügung. Am 6. August rückte ich als Unteroffizier mit der Truppe ins Feld. Das Regiment gehörte der 1. Armee unter Generaloberst von Kluck an und nahm an dem berühmten Vormarsch nach Paris (1000 Kilometer in drei Wochen) teil. Kurz nach dem Rückzuge von der Marne wurde ich bei Pargny-Filain unweit der Aisne am zweiten Tage der großen Aisne—Marne-Schlacht schwer verwundet (Zertrümmerung des linken Oberarmes durch ein englisches Explosivgeschoß). Nach erfolgter Entlassung aus dem Heeresdienst widmete ich mich Ostern 1916 am Chemischen Institut der Universität Berlin dem Studium der Chemie.

1917 legte ich das anorganische und im folgenden Jahre das organische Verbandsexamen ab.

Seit November 1917 bin ich Assistent bei Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. S. Gabriel.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Übungen folgender Herren Professoren und Dozenten:

Bartels, Byk, Dessoir, Diels, Fischer, Fock, Focke, Gabriel, Gehrcke, Großmann, Grunmach, Haberlandt, Lasson, Marckwald, Markuse, Pfuhl, Rhiel, Rubens, von Staff, Stumpf, Wehnelt, Wichelhaus.

Ihnen allen gebührt mein aufrichtiger Dank.

Die Promotionsprüfung bestand ich am 30. Juni 1919.